

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-304018

(43)Date of publication of application : 18.10.2002

(51)Int.Cl. G03G 9/087  
C08F 2/00  
C08F 2/44

(21)Application number : 2001-056333

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 01.03.2001

(72)Inventor : NAKAGAWA YOSHIHIRO  
KOYAMA HIROSHI  
NAKA TAKESHI

(30)Priority

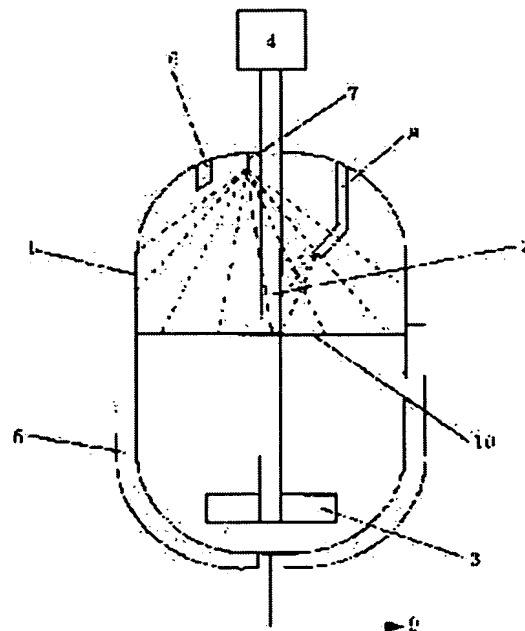
Priority number : 2001027681 Priority date : 05.02.2001 Priority country : JP

## (54) METHOD FOR PRODUCING TONER

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing a polymerized toner in which no scale-like deposits are formed on the surfaces of parts protruding in the vapor phase parts of polymerization and distillation vessels among the constituent members of polymerization and distillation apparatus in polymerization and distillation processes.

**SOLUTION:** In the method for producing a polymerized toner by polymerizing a polymerizable monomer composition containing at least a polymerizable monomer and a colorant in an aqueous dispersion medium, water or warm water is sprayed in the polymerization operation on the vapor phase part of the inner wall of a polymerization vessel 1 and on a part exposed to the vapor phase part in the polymerization vessel among the constituent members of the polymerization apparatus, using separate spray nozzles 7, 8 in such a way as to give  $2.0-1.1 \times 10^3$  Pa spray impact strength per unit area to the objective surfaces.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-304018  
(P2002-304018A)

(43) 公開日 平成14年10月18日 (2002. 10. 18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 G	9/087	C 0 8 F 2/00	E 2 H 0 0 5
C 0 8 F	2/00	2/44	A 4 J 0 1 1
	2/44		B
		G 0 3 G 9/08	3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2001-56333 (P2001-56333)  
(22) 出願日 平成13年 3 月 1 日 (2001. 3. 1)  
(31) 優先権主張番号 特願2001-27681 (P2001-27681)  
(32) 優先日 平成13年 2 月 5 日 (2001. 2. 5)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007  
キヤノン株式会社  
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号  
(72) 発明者 中川 義広  
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ  
ノン株式会社内  
(72) 発明者 小山 浩  
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ  
ノン株式会社内  
(74) 代理人 100096828  
弁理士 渡辺 敬介 (外 2 名)

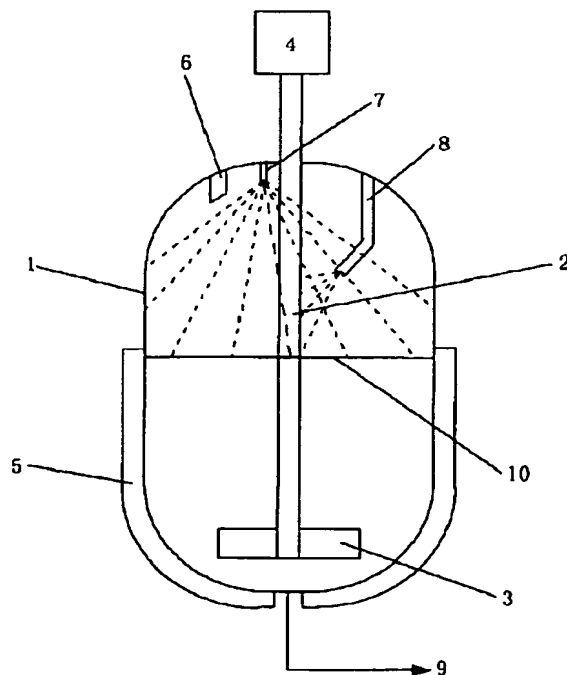
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナーの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 重合工程および蒸留工程において、重合装置及び蒸留装置を構成する部材のうち、重合容器および蒸留容器の気相部に突出した部分の表面に、スケール状付着物を生成させることのない重合トナーの製造方法を提供することにある。

【解決手段】 少なくとも重合性単量体及び着色剤を含む重合性単量体組成物を水性分散媒中で重合させることによって得られる重合トナーを製造する方法において、重合操作中、重合容器 1 内壁気相部および重合装置を構成する部材のうち重合容器内の気相部に露出した部分に対し、各々に専用のスプレーノズル 7、8 を用い、水または温水を目的表面への単位面積当たりのスプレー衝撃力が、 $2.0 \sim 1.1 \times 10^3 \text{ Pa}$  となるように散布することを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも重合性単量体及び着色剤を含む重合性単量体組成物を水性分散媒中に分散させ重合させることによって得られる重合法トナーの製造方法において、

重合操作中、重合容器内壁気相部および重合装置を構成する部材のうち重合容器内の気相部に露出した部分に対し、各々に専用のスプレーノズルを用い、水または温水を目的表面への単位面積当たりのスプレー衝撃力が、

2.0～1.1×10<sup>3</sup>Paとなるように散布することを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項2】 少なくとも重合性単量体及び着色剤を含む重合性単量体組成物を水性分散媒中に分散させ重合させた後、引き続き蒸留操作により未反応の重合性単量体を系外に取り除く工程を経て得られる重合法トナーの製造方法において、

重合操作および蒸留操作中、各容器内壁気相部および重合装置と蒸留装置を構成する部材のうち各容器内の気相部に露出した部分に対し、各々に専用のスプレーノズルを用い、水または温水を目的表面への単位面積当たりのスプレー衝撃力が、2.0～1.1×10<sup>3</sup>Paとなるように散布することを特徴とするトナーの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法、トナージェット記録法などに用いられる重合法によるトナーの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び同43-24748号公報等に記載されている如く多くの方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、熱/圧力などにより定着し複写画像を得るものである。また、トナーを用いて現像する方法あるいはトナー画像を定着する方法としては、従来各種の方法が提案されている。

【0003】 トナーには、優れた流動性と安定した摩擦帯電性を有し、長期にわたって感光体上のカブリや画像濃度の低下が発生せず、高品質の印字が可能であることが求められる。トナーの流動性が悪いと、現像剤の供給不良となって画像がカスレたり画像濃度が低下する。また、クリーニング不良が発生し、現像剤が感光体上に残留してカブリを生じたり、トナーによるフィルミングが生じたりする。感光体上にトナーのフィルムが形成されると、画像に白抜けや黒色の汚れが発生し画質が低下する。

【0004】 トナーが優れた流動性を示し、高品質の画

像を形成するには球形であってその粒度分布が小さいことが望ましい。

【0005】 従来、これらの目的に用いるトナーは一般に熱可塑性樹脂中に染顔料からなる着色剤を溶融混合し均一に分散した後、微粉碎装置、分級機により所望の粒径を有するトナーとして製造されてきた。

【0006】 この製造方法はかなり優れたトナーを製造し得るが、ある種の制限、すなわちトナー用材料の選択範囲に制限がある。例えば樹脂着色剤分散体が十分に脆く、経済的に可能な製造装置で微粉碎し得るものでなければならぬ。ところが、こういった要求を満たすために樹脂着色剤分散体を脆くすると、実際に高速で微粉碎した場合に形成された粒子の粒径範囲が広くなり易く、特に比較的大きな割合の微粒子がこれに含まれるという問題が生じる。トナーが満足できる現像特性を示すには、その粒径分布がある程度狭いものでなければならぬ。そこで、粉碎して得られた粒子を分級して、粗大粒子と微粒子を除去する必要がある。そのため、粉碎法では歩留が悪くトナーの収率が低い。

【0007】 更に、このように脆性の高い材料は複写機等現像用を使用する際、更なる微粉碎ないしは粉化を受けやすく、このことは現像性に対して悪影響を及ぼす。

【0008】 また、この方法では着色剤等の固体微粒子を樹脂中へ完全に均一に分散することは困難であり、その分散の度合によってはカブリの増大、画像濃度の低下や混色性/透明性の不良の原因となるので、着色剤の分散には十分に注意を払わなければならない。また、粉碎粒子の破断面に着色剤が露出することにより、現像特性の変動を引き起こす場合もある。さらに粉碎法では球形で表面が均一なトナーを作製することが困難であり、流動性や摩擦帯電性の点で満足のいくものを得ることが困難である。

【0009】 他に、これら粉碎法によるトナーにおいては、ワックスの如き離型性物質を添加する場合に制約がある。すなわち、離型性物質の分散性を十分なレベルとするためには、①樹脂との混練温度においてある程度の粘性を保つ必要があること、②離型性物質の含有量を約5質量%以下にすることなどである。このような制約のため粉碎法によるトナーの定着性には限界がある。

【0010】 これら粉碎法によるトナーの問題点を克服するため、特公昭36-10231号公報、同43-10799号公報及び同51-14895号公報等による懸濁重合法トナーを始めとして、各種重合法トナーやその製造方法が提案されている。たとえば、懸濁重合法トナーでは重合性単量体、着色剤、重合開始剤、更に必要に応じて架橋剤、荷電制御剤、その他添加剤を均一に溶解または分散せしめて単量体組成物とした後、この単量体組成物を分散安定剤を含有する連続相、例えば水相中に適当な攪拌機を用いて分散し、同時に重合反応を行わせ、所望の粒径を有するトナー粒子を得る。この方法

は、粉碎工程が全く含まれないため、トナーに脆性が必要ではなく、樹脂として軟質の材料を使用することができ、また、粒子表面への着色剤の露出等が生じず、均一な摩擦帯電性を有するという利点がある。また、得られるトナーの粒度分布が比較的シャープなことから分級工程を省略または、分級したとしても高収率でトナーが得られる。さらにこの方法によれば、上記の粉碎法トナーに科せられる制約がないことに加えてワックスを確実に内包化することができ、良好な定着性及び耐オフセット性が得られる。この方法によって得られる重合トナーは球形で表面が均一であり、良好な現像特性を示す。

【0011】このように、懸濁重合法による重合法トナーは一般に球形に近い均一な形状であるため、流動性、転写性が良好で多数回の連続現像を行ってもトナーへのストレスが少なく、感光体へのフィルミングの発生が少ないという特徴を有している。

【0012】しかし、重合法トナーを仔細に観察すると、不定形の形状や着色剤を含有しない無色のトナー（以下「不定形トナー」とよぶ）がわずかながら存在することが判明した。不定形トナーは、生成過程が通常の重合トナーと異なると考えられ、この存在割合が大きくなると摩擦帯電性などのトナー特性および画像評価した場合の現像特性に悪影響が現われ、画像濃度の変動、白い筋、カブリの発生などが見られる。したがって、重合トナーの製造方法において不定形トナーの発生を防止することは、トナーの特性上のみならず製造コスト上も重要な事項である。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】前述の重合法トナー中の不定形トナーの生成原因としては、

- ①. 未反応の重合性単量体蒸気が容器内の気相部に突出した部材の表面で凝縮し、気相部で熱せられ重合することによって、液相での通常の重合反応とは異なる組成／生成過程の重合体が生成し、付着／堆積する。
- ②. 懸濁重合反応液の飛沫や発泡によって、懸濁重合体微粒子が、容器内の気相部に突出した部材の表面に付着し、熱により乾燥／凝固する。該付帯機器の表面温度が、重合性単量体の重合によって生成するポリマーのガラス転移温度より高い場合は融着がおこり付着が強固になる。
- ③. 上記①および②が複合して起こる。などが考えられ、生成したスケール状付着物が、剥離することによって製品に混入し、不定形トナーとして観察されることがよく知られている。

【0014】また、上記スケール状付着物が十分な大きさに成長してから剥離／脱落した場合、重合容器または蒸留容器に接続された配管部やバルブ等で、詰まりや固着の原因となることが判明した。このようなことはスケール状付着物の頻繁な除去作業を要し、製造装置の稼働率の低下を招き、結果として製品であるトナーのコスト

アップにつながるため好ましくない。このスケール状付着物を防止するために、例えば特開平10-153878号公報に記載のごとく、水または分散媒体を重合容器の気相部にスプレーで広角に散布する方法が提案されているが、この方法では該容器気相部に、攪拌機軸や邪魔板、ノズル等その他の装置部材が存在する場合には、散布が行われない部分が生じたり、散布目標に対する適切なスプレー強度の調節が困難であるため、洗浄が不十分であったり、逆に液はねを促して付着面積を拡大してしまうなど十分な効果が得られない。

【0015】したがって、本発明の目的は、重合工程および蒸留工程において、重合装置及び蒸留装置を構成する部材のうち、重合容器および蒸留容器の気相部に突出した部分の表面に、スケール状付着物を生成させることのない重合法トナーの製造方法を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者らは重合および蒸留工程における、スケール状付着物の生成を抑制するべく鋭意検討を行った結果、重合装置及び蒸留装置を構成する部材のうち、重合容器および蒸留容器の気相部に露出した部分に水または温水を散布する際に、該部材各々に専用のスプレーを配置し、適切な単位面積あたりのスプレー衝撃力に設定することにより、上記部材の表面に懸濁重合反応液の飛沫や発泡によって付着した懸濁重合体粒子および該部分の表面で凝縮した未反応単量体を確実に洗い流すことができ、これらがスケール化するのを防止できることを見出した。また、単位面積あたりのスプレー衝撃力が適切に設定されているために、余分な液はね等も生じない。

【0017】ここで言う「単位面積あたりのスプレー衝撃力」とは、散布された水または温水が、その目的表面の単位面積あたりに及ぼす圧力のことであり、スプレーの種類、スプレー角度、スプレー操作圧力を適切に選択することにより制御することができる。

【0018】以上の知見をもとに、本発明者らは発明を完成するに到った。すなわち、本発明によれば、少なくとも重合性単量体および着色剤を含有する重合性単量体組成物を、水性分散媒中に分散させ重合させた後、必要であれば、引き続き蒸留操作により未反応の重合性単量体を系外に取り除く工程を経て得られる、着色重合体粒子からなる重合法トナーを製造する方法において、重合装置及び蒸留装置を構成する部材のうち、重合容器及び蒸留容器の気相部に露出した部分に対し、各々に専用のスプレーノズルを用い、水または温水を目的表面への単位面積あたりのスプレー衝撃力が、 $2.0 \sim 1.1 \times 10^3 \text{ Pa}$  となるように散布することを特徴とするトナーの製造方法が提供される。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

10

20

30

40

50

【0020】本発明の重合法トナーの製造方法としては、重合性単量体中に離型剤、着色剤及び必要であれば荷電制御剤、重合開始剤、架橋剤その他の添加剤を加え、通常の攪拌機、ホモジナイザーまたは超音波分散機等によって均一に溶解または分散せしめた重合性単量体組成物を、分散安定剤を含有する水性媒体中にクレアミックス又はホモミキサー等の高せん断力を有する攪拌機により分散せしめ、重合性単量体組成物からなる液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように攪拌速度/時間を調整し造粒する。懸濁重合法においては、通常重合性単量体組成物100質量部にたいして水性分散媒100～3000質量部を使用するのが好ましい。造粒後は分散安定剤の作用により、液滴状態が維持されるため、液滴の沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。重合温度は40℃以上、一般的には50～90℃の温度に設定して重合を行う。また、所望の分子量分布を得る目的で重合反応後半に昇温しても良く、更に、未反応の重合性単量体、副生成物等を除去するために反応後半、又は反応終了後に蒸留操作を行っても良い。蒸留操作は常圧もしくは減圧下で行うことができる。重合反応および/または蒸留操作終了後、生成したトナー粒子をろ過/洗浄するが、この工程の前段もしくは後段で酸および/またはアルカリ処理を行うこともできる。最終的に液相と分離されたトナー粒子は公知の方法により乾燥される。

【0021】本発明のトナーに用いられる重合性単量体としては、ラジカル重合が可能なビニル系重合性単量体を用いられる。該ビニル系重合性単量体としては、単官能性重合性単量体或いは多官能性重合性単量体を使用することが出来る。単官能性重合性単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 $p$ - $n$ -ブチルスチレン、 $p$ - $t$ -ブチルスチレン、 $p$ - $n$ -ヘキシルスチレン、 $p$ - $n$ -オクチルスチレン、 $p$ - $n$ -ノニルスチレン、 $p$ - $n$ -デシルスチレン、 $p$ - $n$ -ドデシルスチレン、 $p$ -メトキシスチレン、 $p$ -フェニルスチレンの如きスチレン誘導体；メチルアクリレート、エチルアクリレート、 $n$ -プロピルアクリレート、 $i$ so- $n$ -プロピルアクリレート、 $n$ -ブチルアクリレート、 $i$ so- $n$ -ブチルアクリレート、 $t$ ert- $n$ -ブチルアクリレート、 $n$ -アミルアクリレート、 $n$ -ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、 $n$ -オクチルアクリレート、 $n$ -ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、ジエチルフォスフェートエチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、2-ベンゾイルオキシエチルアクリレートの如きアクリル系重合性単量体；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、 $n$ -プロピルメタクリレート、 $i$ so- $n$ -プロピルメタクリレート、 $n$ -ブチルメタ

クリレート、 $i$ so- $n$ -ブチルメタクリレート、 $t$ ert- $n$ -ブチルメタクリレート、 $n$ -アミルメタクリレート、 $n$ -ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、 $n$ -オクチルメタクリレート、 $n$ -ノニルメタクリレート、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレート、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレートの如きメタクリル系重合性単量体；メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、ギ酸ビニルの如きビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトンの如きビニルケトンが挙げられる。

【0022】多官能性重合性単量体としては、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2,2'-ビス(4-(アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2,2'-ビス(4-(メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-(メタクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン、ジビニルエーテル等が挙げられる。

【0023】本発明においては、上記した単官能性重合性単量体を単独或いは、2種以上組み合わせ、又は、上記した単官能性重合性単量体と多官能性重合性単量体を組み合わせ使用する。上述の重合性単量体の中でも、スチレン又はスチレン誘導体を単独もしくは混合して、又はそれらとほかの単量体と混合して使用することが、トナーの現像特性及び耐久性の点から好ましい。

【0024】本発明で用いられる着色剤としては、例えば、カーボンブラック、鉄黒の他、C. I. ダイレクトレッド1、C. I. ダイレクトレッド4、C. I. アシッドレッド1、C. I. ベーシックレッド1、C. I. モーダントレッド30、C. I. ダイレクトブルー1、

C. I. ダイレクトブルー2、C. I. アシッドブルー9、C. I. アシッドブルー15、C. I. ベーシックブルー3、C. I. ベーシックブルー5、C. I. モーダントブルー7、C. I. ダイレクトグリーン6、C. I. ベーシックグリーン4、C. I. ベーシックグリーン6の如き染料；黄鉛、カドミウムイエロー、ミネラルファストイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ベンジジンオレンジG、カドミウムレッド、パーマネントレッド4R、ウォッチングレッドカルシウム塩、プリリアントカーミン3B、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、キナクリドン、ローダミンレーキ、フタロシアニンプール、ファーストスカイブルー、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンGの如き顔料が挙げられる。

【0025】水性分散媒中で重合を行う本発明においては、着色剤の持つ重合阻害性や水相移行性に注意を払う必要があり、好ましくは表面改質、例えば、重合阻害のない物質による疎水化処理を施しておいたほうが良い。特に、染料系やカーボンブラックは、重合阻害性を有しているものが多いので使用の際に注意を要する。染料系を表面処理する好ましい方法としては、あらかじめこれら染料の存在下に重合性単量体を重合せしめる方法が挙げられ、得られた着色重合体を単量体系に添加する。さらに、カーボンブラックについては、上記染料と同様の処理の他、カーボンブラックの表面官能基と反応する物質、例えば、ポリオルガノシロキサンでグラフト処理を行っても良い。本発明では磁性体を添加してもよいが、これも表面処理を行って用いるのが好ましい。

【0026】本発明においては重合性単量体組成物中に離型剤を含有させることもできる。離型剤としては、室温で固体状態のワックスが好ましく、特に融点40乃至100℃の固体ワックスがトナーの耐ブロッキング性、多数枚耐久性、低温定着性、耐オフセット性の点で良い。

【0027】ワックスとしては、パラフィンワックス、ポリオレフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロプシュワックスの如きポリメチレンワックス、アミドワックス、高級脂肪酸、長鎖アルコール、エステルワックス及びこれらのグラフト化合物、ブロック化合物の如き誘導体が挙げられ、これらは低分子量成分が除去されたDSC吸熱曲線の最大吸熱ピークがシャープなものが好ましい。

【0028】好ましく用いられるワックスとしては、炭素数15乃至100個の直鎖状のアルキルアルコール、直鎖状脂肪酸、直鎖状酸アミド、直鎖状エステルあるいは、モンタン系誘導体が挙げられる。これらワックスが

ら液状脂肪酸の如き不純物を予め除去してあるものも好ましい。

【0029】さらに、好ましく用いられるワックスは、アルキレンを高圧下でラジカル重合あるいは低圧下でチーグラー触媒又は、その他の触媒を用いて重合した低分子量のアルキレンポリマー；高分子量のアルキレンポリマーを熱分解して得られるアルキレンポリマー；アルキレンを重合する際に副生する低分子量アルキレンポリマーを分離精製したもの；一酸化炭素及び水素からなる合成ガスからアーゲ法により得られる炭化水素ポリマーの蒸留残分から、あるいは蒸留残分を水素添加して得られる合成炭化水素から、特定の成分を抽出分別したポリメチレンワックスが挙げられる。これらワックスには酸化防止剤が添加されていてもよい。

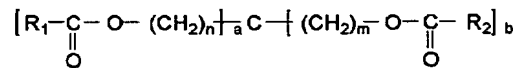
【0030】定着画像の透光性を向上させるためには固体エステルワックスが好ましく、該固体エステルワックスとしては融点40乃至100℃を有するものが特に良い。

【0031】本発明に用いられるエステル系ワックスは、下記一般式(I)乃至(VI)で示される化合物から形成され、融点40乃至100℃を有するものが用いられる。

【0032】

【化1】

一般式(I)

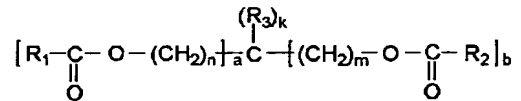


(式中、a及びbは0～4迄の整数であり、a+bは4である。R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は炭素数が1～40の有機基であり、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>との炭素数差が3以上である。m及びnは0～25の整数であり、mとnは同時に0になることはない。)

【0033】

【化2】

一般式(II)

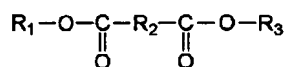


(式中、a及びbは0～3の整数であり、a+bは1～3である。R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は炭素数が1～40の有機基であり、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>との炭素数差が3以上である。R<sub>3</sub>は水素原子、炭素数が1以上の有機基である。但し、a+b=2のとき、R<sub>3</sub>のどちらか一方は、炭素数が1以上の有機基である。kは1～3の整数である。m及びnは0～25の整数であり、mとnが同時に0になることはない。)

【0034】

【化3】

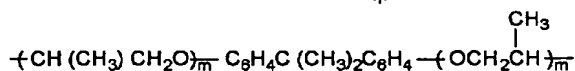
一般式 (Ⅲ)



(式中、 $R_1$  及び  $R_3$  は炭素数6～32を有する有機基であり、 $R_1$  と  $R_3$  は同じものであってもなくても良い。 $R_2$  は炭素数1～20を有する有機基を示す。)

【0035】

\*



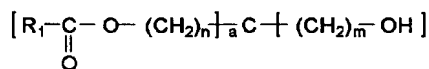
又は  $\{CH_2\}_n$  である。 $m$  は1～10の整数、 $n$  は1～20の整数を示す。)

【0036】

一般式 (Ⅵ)

【化5】

一般式 (Ⅴ)



(式中、 $a$  は0～4の整数であり、 $b$  は1～4の整数であり、 $a+b$  は4である。 $R_1$  は炭素数が1～40の有機基である。 $m$  及び  $n$  は0～25の整数であり、 $m$  と  $n$  が同時に0になることはない。)

【0037】

【化6】

(式中、 $R_1$  及び  $R_2$  は炭素数6～32を有する有機基であり、 $R_1$  と  $R_3$  は同じものであってもなくてもよい。 $R_2$  は  $-CH_2CH_2OC_6H_4OCH_2CH_2-$ 、

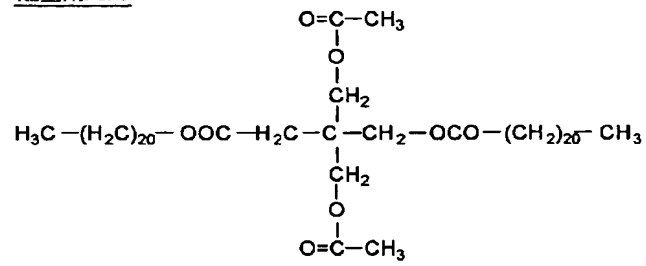
(式中、 $R_1$  及び  $R_2$  は同一又は異なる炭素数15～45の炭化水素基を示す。)

【0038】エステル系ワックスの融点としては40～100℃が好ましい。融点が40℃未満ではトナーの耐ブロッキング性及び保形性が不十分であり、100℃を超えると離型効果が不十分となる。エステル化合物からなる離型剤としてのエステルワックスとして以下のものが例示される。

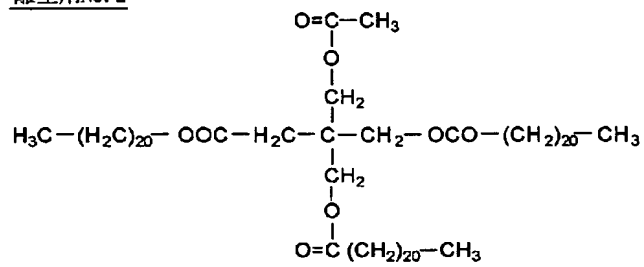
【0039】

【化7】

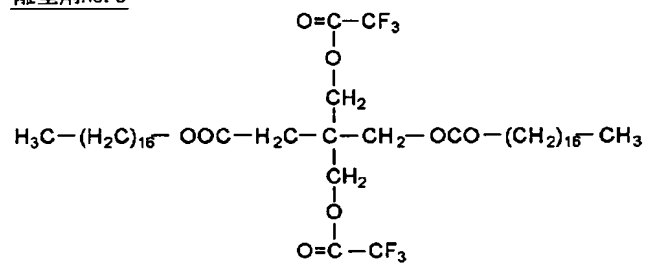
11  
離型劑No. 1



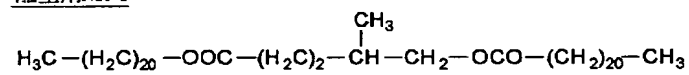
離型劑No. 2



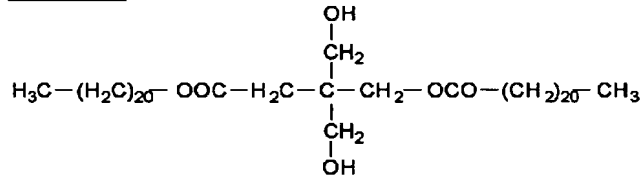
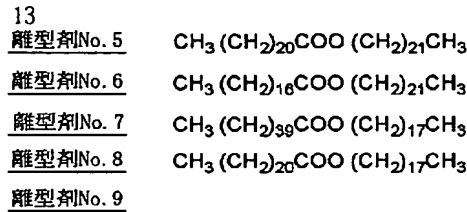
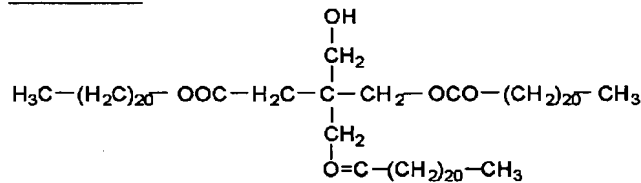
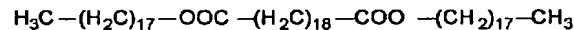
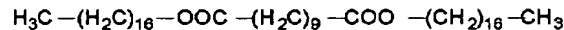
離型劑No. 3



離型劑No. 4





離型剤No. 10離型剤No. 11離型剤No. 12

【0041】該離型剤が、上記構造式を有するエステル化合物を有するエステルワックスの場合、良好な透明性を発現するとともに、トナー粒子中に含有せしめた場合には良好な定着性を示すものである。

【0042】また、離型剤は、本発明においては、重合性単量体100質量部に対して5乃至40質量部（より好ましくは10～30質量部）配合し、結果として、重合性単量体から生成された結着樹脂100質量部当り離型剤5乃至40質量部（より好ましくは10～30質量部）トナー粒子に含有されるのが良い。

【0043】本発明のトナーは荷電制御剤を含有してもよい。

【0044】荷電制御剤としては、公知のものが利用できるが、例えばトナーを負荷電性に制御するものとしては、有機金属化合物、キレート化合物が有効であり、モノアゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸系の金属化合物がある。他には、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノール等のフェノール誘導体類などがある。

【0045】また、尿素誘導体、含金属サリチル酸系化合物、4級アンモニウム塩、カリックスアレーン、ケイ素化合物、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-

メタクリル酸共重合体、スチレン-アクリルスルホン酸共重合体、ノンメタルカルボン酸系化合物等が挙げられる。

30 【0046】トナーを正荷電性に制御するものとしては、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物、トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートなどの4級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など）、高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ジシクロヘキシルスズオキシドなどのシオルガノスズオキシド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートなどのシオルガノスズボレート類；これらを単独で或は2種類以上組合せて用いることができる。これらの中でも、ニグロシン系、4級アンモニウム塩の如き荷電制御剤が特に好ましく用いられる。

40 【0047】これらの荷電制御剤は、重合性単量体100質量部に対して、0.01～20質量部（より好まし

くは0.5～10質量部)使用するのが良い。

【0048】カラートナーの場合は、特に、無色でトナーの帯電スピードが速く且つ一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。更に、重合法により得られるトナーの場合には、重合阻害性が無く水系への可溶化物の無い荷電制御剤が特に好ましい。

【0049】重合性単量体を重合せしめる際に適当な重合開始剤を用いることもできる。例えば、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系重合開始剤;ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド等の過酸化物系重合開始剤が用いられる。該重合開始剤の添加量は目的とする重合度により変化するが、一般的には重合性単量体100質量部に対し0.5～20質量部添加され用いられる。開始剤の種類は重合方法により若干異なるが、十時間半減期温度を参考に単独又は混合し利用される。

【0050】本発明における重合性単量体組成物中には架橋剤を含有させることもできる。架橋剤としては、例えば、ジビニルベンゼン、4, 4'-ジビニルビフェニル、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等の多官能性化合物を挙げることができる。

【0051】また、重合性単量体組成物を水性媒体中に良好に分散させるための分散安定剤として、例えば無機系酸化物であるリン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ、磁性体、フェライト等が挙げられる。有機系化合物としては例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプン等が水相に分散させて使用される。これら分散安定剤は、重合性単量体100質量部に対して0.2～10.0質量部を使用することが好ましい。

【0052】これら分散安定剤は、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい均一な粒度を有す分散粒子を得るために、分散媒中にて高速攪拌下にて該無機化合物を生成させることもできる。例えばリン酸三カルシウムの場合、高速攪拌下において、リン酸ナトリウム水溶液

と塩化カルシウム水溶液を混合することで懸濁重合方法に好ましい分散剤を得ることができる。また、これら分散剤の微細化のため水性媒体100質量部に対して0.001～0.1質量部の界面活性剤を併用しても良い。具体的には市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤が利用でき、例えばドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等が好ましく用いられる。

【0053】懸濁重合のように水性分散媒を用いる重合法の場合には、該重合性単量体組成物に極性樹脂を添加することにより、離型剤の内包化の促進を図ることができる。水性分散媒中に分散された重合性単量体組成物中に極性樹脂が存在した場合、親水性の違いから極性樹脂が水性分散媒と重合性単量体組成物の界面付近に移行するため、トナー表面に極性樹脂が偏在する。その結果トナー粒子はカプセル構造を有し、多量の離型剤を含有する場合でも離型剤の内包性が良好になる。

【0054】該極性樹脂としては、トナー表面に偏在した際に極性樹脂自身の流動性が期待できることから、特にポリエステル系樹脂が好ましい。

【0055】本発明のトナーに用いることができる極性樹脂としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、フマル酸、マレイン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、しょうのう酸、シクロヘキサジカルボン酸、トリメリット酸の如き酸成分単量体と;エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン等のアルキレングリコール類及びポリアルキレングリコール類、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノール、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールの如き多価アルコール単量体とを縮合重合したものを挙げることができる。

【0056】本発明により製造されるトナーを使用するにあたっては、各種特性付与を目的として外添剤を使用することができる。外添剤としてはトナーに添加した時の耐久性の点から、トナー粒子の体積平均径の1/10以下の粒径であることが好ましい。この添加剤の粒径とは電子顕微鏡におけるトナー粒子の表面観察により求めたその平均粒径を意味する。外添剤としては、たとえば、以下のようなものが用いられる。

【0057】金属酸化物(酸化アルミニウム、酸化チタン、チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化マグネシウム、酸化クロム、酸化錫、酸化亜鉛など)、窒化

10

20

30

40

50

物（窒化ケイ素など）、炭化物（炭化ケイ素など）、金属塩（硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウムなど）、脂肪酸金属塩（ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなど）、カーボンブラック、シリカなど。

【0058】これら外添剤はトナー粒子100質量部に対し0.01～10質量部が用いられ、好ましくは0.05～5質量部が用いられる。これら外添剤は単独で用いても、また複数併用しても良い。それぞれ疎水化処理を行ったものがより好ましい。

【0059】さらに本発明のトナーは、磁性材料を含有させ磁性トナーとしても使用しうる。この場合、磁性材料は着色剤の役割をかねることもできる。本発明において、磁性トナー中に含まれる磁性材料としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属或はこれらの金属のアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タンゲステン、バナジウムのような金属の合金及びその混合物等が挙げられる。

【0060】これらの強磁性体は平均粒子が $2\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\sim0.5\mu\text{m}$ 程度のものが好ましい。トナー中に含有させる量としては重合性単量体100質量部に対し約20～200質量部、特に好ましくは重合性単量体100質量部に対し40～150質量部が良い。

【0061】また、 $800\text{ kA/m}$ 印加での磁気特性が保磁力(Hc)  $1.6\sim24\text{ kA/m}$ 、飽和磁化( $\sigma_s$ )  $50\sim200\text{ Am}^2/\text{kg}$ 、残留磁化( $\sigma_r$ )  $2\sim20\text{ Am}^2/\text{kg}$ のものが好ましい。

【0062】本発明により製造されるトナーは、通常一成分及び二成分系現像剤として、いずれの現像剤にも使用できる。たとえば、一成分系現像剤として、磁性体をトナー中に含有せしめた磁性トナーの場合には、現像スリーブ中に内蔵せしめたマグネットを利用し、磁性トナーを搬送及び帯電せしめる方法がある。また、磁性体を含有しない非磁性トナーを用いる場合には、ブレード及びファアブラシを用い、現像スリーブにて強制的に摩擦帯電しスリーブ上にトナーを付着させることで搬送せしめる方法がある。

【0063】一方、一般的に利用されている二成分系現像剤として用いる場合には、本発明のトナーと共に、キャリアを用い現像剤として使用する。本発明に使用されるキャリアとしては特に限定されるものではないが、主として、鉄、銅、亜鉛、ニッケル、コバルト、マンガン、クロム元素からなる単独及び複合フェライト状態で構成される。飽和磁化、電気抵抗を広範囲にコントロールできる点からキャリア形状も重要であり、たとえば球状、扁平、不定形などを選択し、更にキャリア表面状態の微細構造、たとえば表面凸凹性をもコントロールする

ことが好ましい。一般的には、上記無機酸化物を焼成・造粒することにより、あらかじめ、キャリアコア粒子を生成した後、樹脂にコーティングする方法が用いられているが、キャリアのトナーへの負荷を軽減する意味合いから、無機酸化物と樹脂を混練後、粉碎／分級して低密度分散キャリアを得る方法や、さらには、直接無機酸化物とモノマーとの混練物を水系媒体中にて懸濁重合せしめ真球状分散キャリアを得る重合キャリアを得る方法なども利用することが可能である。

10 【0064】上記キャリアの表面を樹脂等で被覆する系は特に好ましい。その方法としては、樹脂等の被覆材を溶剤中に溶解もしくは懸濁せしめて塗布しキャリアに付着せしめる方法、単に粉体で混合する方法等、従来公知の方法がいずれも適用できる。

【0065】キャリア表面への固着物質としてはトナー材料により異なるが、例えばポリテトラフルオロエチレン、モノクロロトリフルオロエチレン重合体、ポリフッ化ビニリデン、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ジターシャリーブチルサリチル酸の金属化合物、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ニグロシン、アミノアクリレート樹脂、塩基性染料及びそのレーキ、シリカ微粉末、アルミナ微粉末などを単独或は複数で用いるのが適当であるが必ずしもこれに制約されない。

【0066】上記化合物の処理量は、一般には総量でキャリア100質量部に対し0.1～30質量部、好ましくは0.5～20質量部である。

【0067】これらキャリアの平均粒径は $10\sim100\mu\text{m}$ 、好ましくは $20\sim50\mu\text{m}$ を有することが好ましい。

30 【0068】該キャリアの特に好ましい様態としては、Cu-Zn-Feの3元系のフェライトであり、その表面をフッ素系樹脂とスチレン系樹脂の如き樹脂の組み合わせ、例えばポリフッ化ビニリデンとスチレンーメチルメタクリレート樹脂；ポリテトラフルオロエチレンとスチレンーメチルメタクリレート樹脂、フッ素系共重合体とスチレン系共重合体；などを90：10～20：80、好ましくは70：30～30：70の比率の混合物としたもので、0.01～5質量%、好ましくは0.1～1質量%コーティングし、250メッシュパス、400メッシュオンのキャリア粒子が70質量%以上ある上記平均粒径を有するコートフェライトキャリアであるものが挙げられる。該フッ素系共重合体としてはフッ化ビニリデンーテトラフルオロエチレン共重合体(10：90～90：10)が例示され、スチレン系共重合体としてはスチレンーアクリル酸2-エチルヘキシル(20：80～80：20)、スチレンーアクリル酸2-エチルヘキシルーメタクリル酸メチル(20～60：5～30：10～50)が例示される。

50 【0069】上記コートフェライトキャリアは粒径分布

がシャープであり、本発明のトナーに対し好ましい摩擦帯電性が得られ、さらに電子写真特性を向上させる効果がある。

【0070】本発明におけるトナーと混合して二成分現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中のトナー濃度として、2質量%～15質量%、好ましくは4質量%～13質量%にすると通常良好な結果が得られる。トナー濃度が2質量%未満では画像濃度が低く実用不可となり、15質量%を超えるとカブリや機内飛散を増加せしめ、現像剤の耐用寿命を短くする。さらに、該キャリアの磁性特性は以下のものが良い。磁氣的に飽和させた後の80kA/mにおける磁化の強さは30乃至300Am<sup>2</sup>/kgであることが必要である。さらに高画質化を達成するために、好ましくは100乃至250Am<sup>2</sup>/kgであることがよい。300Am<sup>2</sup>/kgより大きい場合には、高画質なトナー画像が得られにくくなる。30Am<sup>2</sup>/kg未満であると、磁氣的な拘束力も減少するためにキャリア付着を生じやすい。

【0071】本発明に係る製造方法において、重合/蒸留装置を構成する部材のうち、重合/蒸留容器内の気相部に露出した部分を有するものとしては、容器内壁、攪拌機軸、邪魔板、原料投入口などのノズル類、各種センサー及びその保護管などが挙げられる。これら各部材の材質としては、ステンレス鋼、ガラス、FRPなど通常使用されるものを用いることができる。また、これらの表面は電解研磨、テフロンコーティング、グラスライニングなどの処理が施されていてもよい。

【0072】スプレーノズルには、種々の噴霧パターンのものであるが、本発明にはフルコーンスプレー、ホローコーンスプレー、フラットスプレーなどの一般的なものをを用いることができる。図1はフルコーンスプレーの噴霧パターンを示し、スプレー軸に垂直な面に対して円形のパターンを作る。図2はホローコーンスプレーについて示し、噴霧パターンは円環状である。図3にフラットスプレーの噴霧パターンを示し、噴霧パターンは凸レンズ断面のごとき形状となる。

【0073】スプレーは装置の構成により、適したものが選択され、目的物の大きさ、形状に合わせ複数組み合わせることもできる。例えば器壁にはスプレー面積の広いフルコーンスプレーまたはホローコーンスプレー、あるいは円周上に複数個配置されたフラットスプレー、攪拌機軸および邪魔板等にはフラットスプレーが好適に用いられる。

【0074】スプレー圧力および流量の関係は、スプレーの種類により大きく異なるが、該スプレーノズルの目的表面への単位面積当たりのスプレー衝撃力が、2.0～1.1×10<sup>3</sup>Paの範囲内であることが望ましく、スプレー圧力および流量はこの範囲内のスプレー衝撃力を達成できるよう調節される。スプレー衝撃力が2.0Paより小さい場合にはスケール状付着物に対する洗浄

力が十分ではなく、1.1×10<sup>3</sup>Paより大きい場合にはスプレーの勢が強すぎるため、懸濁液や泡沫の飛散が起り、かえってスケール付着領域の拡大を招くことになり好ましくない。また、スプレーの種類により、上記範囲内からより好適な範囲を選択することができる。例えば、フルコーンスプレーでは2.0～15.7Pa、ホローコーンスプレーでは1.0×10<sup>2</sup>～7.6×10<sup>2</sup>Pa、フラットスプレーでは1.0×10<sup>2</sup>～1.1×10<sup>3</sup>Paの範囲を選択することが好ましい。

【0075】スプレー角度はスプレーの種類、目的物の大きさおよび形状によって適宜選択されるが、15°～120°の範囲で設定することが好ましい。スプレー角度が15°より小さい場合は、水または温水の散布される範囲が小さすぎ、必要な面積をカバーするためにスプレーを多数個設置する必要が生じ好ましくない。また、スプレー角度が120°より大きい場合には、スプレー衝撃力が極端に小さくなり洗浄力が不十分となるので、やはり好ましくない。

【0076】水または温水は重合操作および蒸留操作の行われている間中、散布され続けていることが望ましいが、装置容積や操作条件などの都合から液量の増加を大きくしたくない場合には、適当な頻度で間歇的に散布してもよい。

【0077】散布される水または温水の温度は、操作条件により適宜選択されるが、重合時には30℃～90℃の範囲に設定することが好ましい。水温が30℃より低い場合には懸濁液温の低下を招き、90℃より高い場合には目的表面の温度が上昇し、懸濁重合体微粒子の融着が発生する可能性がある。蒸留操作時には、熱効率の観点から懸濁液温と同じ温度にすることが好ましい。

【0078】本発明に係る重合装置には、液の攪拌手段として攪拌翼を用いることができる。ここで用いられる攪拌翼としては、懸濁液が滞留なく攪拌されるものならば特に限定されず、バドル翼、タービン翼、アンカー翼などの一般的な攪拌翼や市販のフルゾーン翼（神鋼パンテック社製）、マックスブレンド翼（住友重機社製）等を利用することができる。このうち、攪拌効率の点からフルゾーン翼、マックスブレンド翼が好ましく、特にフルゾーン翼が好ましく用いられる。

【0079】また、本発明に係る蒸留装置においても、蒸留効率の観点から攪拌装置を用いることができるが、その際には上記重合装置で用いられるものと同様の攪拌翼が選択される。

【0080】本発明に用いられる重合装置の好ましい様態を図を用いて説明する。

【0081】図4は本発明に係る重合装置の一実施形態を示す。本重合装置は重合容器1、攪拌機軸2、攪拌翼3、攪拌モーター4、加熱ジャケット5、原材料投入口6、壁面洗浄用としてフルコーンまたはホローコーンタイプのスプレー7、攪拌機軸用のフラットタイプのスプ

レー8、液排出口9を有する。符号10は懸濁液の液面を示す。

【0082】図5および図6は本発明に係る重合装置の他の実施形態を示し、それぞれ立面図および平面図を表わす。両図において同一の符号は同一の部材を示す。本重合装置は重合容器11、攪拌機軸12、攪拌翼13、攪拌モーター14、加熱ジャケット15、原材料投入口16、リング状の洗浄水導水管17、壁面洗浄用として17に等間隔に配置されたフラットタイプのスプレー18、攪拌機軸用のフラットタイプのスプレー19、液排出口20を有する。符号21は懸濁液の液面を示す。

【0083】次に、本発明に用いられる蒸留装置の好ましい一様態を図7を用いて説明する。本蒸留装置は蒸留容器31、攪拌機軸32、攪拌翼33、攪拌モーター34、加熱ジャケット35、原材料投入口36、壁面洗浄用としてフルコンまたはホローコンタイプのスプレー37、攪拌機軸用のフラットタイプのスプレー38および液排出口39を有する。符号40は蒸留の留分の取り出し口を示し、必要ならばコンデンサーを接続し留分を凝縮させて取り出す。また、容器内の減圧が必要な場合は、留分の取り出し口40を真空ポンプなどの減圧装置に接続することができる。符号41は懸濁液の液面を示す。

【0084】図8および図9は本発明に係る蒸留装置の他の実施形態を示し、それぞれ立面図および平面図を表わす。両図において同一の符号は同一の部材を示す。本蒸留装置は蒸留容器51、攪拌機軸52、攪拌翼53、攪拌モーター54、加熱ジャケット55、原材料投入口56、リング状の洗浄水導水管57、壁面洗浄用として57に等間隔に配置されたフラットタイプのスプレー58、攪拌機軸用のフラットタイプのスプレー59、液排出口60を有する。符号61は蒸留の留分の取り出し口を示し、必要ならばコンデンサーを接続し留分を凝縮させて取り出す。また、容器内の減圧が必要な場合は、留分の取り出し口61を真空ポンプなどの減圧装置に接続することができる。符号62は懸濁液の液面を示す。

【0085】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例により具体的に説明するが、本発明はこれらによってなんら限定されるものではない。

【0086】本発明で用いた各測定方法について以下に述べる。

【0087】(1) 粒度分布および体積平均粒径の測定  
1%塩化ナトリウム水溶液100~150ml中に界面活性剤としてアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1~5ml加え、さらに測定試料を0.5~50mg加えた。この溶液を、超音波分散機で約1~3分間分散処理を行ったのち、コールターマルチサイザー（コールター社製）により、100μmアパチャーを用いて2~40μmの粒子の粒度分布を測定し、体積平均分布、個数平

均分布を求め、これより体積平均粒径を得た。

【0088】(2) 画質

得られたトナー粒子に対して、BET法による比表面積が200m<sup>2</sup>/gである疎水性シリカを0.7質量%となるよう外添した。この外添されたトナーが8質量%となるように、アクリル樹脂でコートされたフェライトキャリアを混合し、二成分系現像剤を得た。この現像剤を変動のない環境下において、キヤノン製フルカラー複写機CLC700の改造機を用いて連続通紙による画出し耐久試験を行い、目視にて画像濃度の変動やムラ等を評価した。

【0089】(3) カブリの測定

カブリの測定は、REFLECTOMETER MODEL TC-6DS（東京電色社製）を使用して測定し、下記式より算出した。数値が小さいほど、カブリが少ないことを示す。

【0090】カブリ（反射率）（%）＝標準紙の反射率（%）－サンプルの非画像部の反射率（%）

【0091】(4) トナーの摩擦帯電量の測定

トナーの摩擦帯電量は、変動のない環境下にトナー及びキャリアを一昼夜放置した後、ブローオフ法に基づき、次の要領で摩擦帯電量を測定した。

【0092】図10はトナーの摩擦帯電量を測定する装置の説明図である。まず、底に500メッシュのスクリーン73のある金属製の測定容器72に摩擦帯電量を測定しようとするトナーとキャリアの質量比8：92の混合物を50~100ml容量のポリエチレン製のビンに入れ、200回手で振盪し、該混合物（現像剤）約0.2gを入れ金属製のフタ74をする。このときの測定容器72全体の質量を秤り、W<sub>1</sub>（g）とする。次に、吸引機71（測定容器72と接する部分は少なくとも絶縁体）において、吸引口77から吸引し風量調節弁76を調整して真空計75の圧力を2450Paとする。この状態で2分間吸引を行いトナーを吸引除去する。このときの電位計79が示した電位の最高値をV（ボルト）とする。ここで78はコンデンサーであり容量をC（μF）とする。また、吸引後の測定容器全体の質量を秤りW<sub>2</sub>（g）とする。このトナーの摩擦帯電量（mC/kg）は下式の如く計算される。

【0093】

摩擦帯電量（mC/kg）＝C×V÷（W<sub>1</sub>－W<sub>2</sub>）

【0094】(5) 不定形トナーの存在率

走査型電子顕微鏡を用いトナーを観察し、不定形トナーの存在率を算出した。不定形トナーの存在率（%）は下式のごとく計算される。

【0095】不定形トナー存在率（%）＝不定形トナーの個数÷全トナーの個数×100

【0096】実施例1

下記のようにして、水性分散媒及び重合性単量体組成物をのおおの調製した。

【0097】（水性分散媒の調製）内容積160リットルの容器中で、下記の成分を混合し、60℃に加温した後、高速回転剪断攪拌機クレアミックス（エム・テクニ\*

- ・水
- ・ $\text{Na}_3\text{PO}_4$

【0098】次に、容器内を窒素置換すると共に、これに $\text{CaCl}_2$ を0.6質量部添加して反応させ、Ca

（重合性単量体組成物の調製）

- ・スチレン単量体
- ・n-ブチルアクリレート単量体
- ・キナクリドン系顔料
- ・テレフタル酸-プロピレンオキシド変性ビスフェノールA
- ・ジビニルベンゼン
- ・ジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物
- ・エステルワックス（離型剤No. 5）

上記した成分のうちスチレン単量体の一部、キナクリドン系顔料、ジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物を混合し、ハンディミル（三井鉱山（株）製）を用い5時間分散させた後、スチレン単量体の残部、その他の組成物を加えて60℃に加温して十分に相溶するまで混合した。その後、これに重合開始剤である2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）2.3質量部を添加して重合性単量体組成物とした。

【0100】上記で調製した水性分散媒中に、上記で調製した重合性単量体組成物を投入して、クレアミックスの回転数を3700回転/分とし10分間攪拌し造粒を行った。

【0101】（重合工程）上記の工程で造粒した懸濁液を、図4に示す重合装置（器壁用スプレーはフルコーンタイプ）に導入し、攪拌翼の回転数100回転/分、液温60℃で重合を行った。5時間経過後、重合温度を80℃に昇温し、加熱攪拌をさらに3時間継続して重合を完了させた。重合工程の間中、器壁用スプレーおよび攪拌機軸用スプレーにより、5分につき3秒間の頻度で間歇的に60℃の温水を散布した。その他のスプレー条件を表1に示す。

【0102】

【表1】

	スプレー角度	スプレー衝撃力
器壁用スプレー	120°	5.7Pa
攪拌機軸用スプレー	50°	$2.6 \times 10^2 \text{Pa}$

【0103】（トナー及び付着状況の評価）重合装置中の懸濁液が降温した後、重合装置より懸濁液を排出させ、これに希塩酸を添加してトナー粒子表面に固着した分散剤を溶解し、固液分離後、水洗、ろ過、乾燥することにより重合トナー粒子を得た。不定形トナーの存在率は0.2%であった。トナー粒子の粒度分布を測定したところ、体積平均粒径は7.5μmで、粒度分布もシャープであり、摩擦帯電量は-41（μC/g）と高い値

\*ック（株）製）を用いて回転数3700回転/分で攪拌した。

98.4質量部

1.0質量部

※ $(\text{PO}_4)_2$ の微粒子を含む水性分散媒を得た。

【0099】

63.9質量部

13.1質量部

6.2質量部

3.9質量部

0.2質量部

0.8質量部

9.6質量部

を示した。また、懸濁液排出後の重合容器内を調べたところ、壁面および攪拌機軸表面に乾燥質量で33.1gのスケール状付着物が生成していたが、付着物の除去を行わずに繰り返しトナー製造を行っても、全く問題ないレベルであった。

【0104】次に、得られたトナー粒子に疎水性シリカを外添し、アクリル樹脂で被覆したフェライトキャリアを混合して二成分系の現像剤とした。20000枚の画出し試験を行ったところ、カブリは0.2%で終始画像濃度に変動もムラもなく、鮮明且つ定着性の優れた画像が安定して得られた。

【0105】実施例2

スプレー角度およびスプレー衝撃力を表2のように設定した以外は、実施例1と全く同様にしてトナーを得た。不定形トナーの存在率は0.2%であった。トナー粒子の粒度分布を測定したところ、体積平均粒径は7.4μmで、粒度分布は実施例1とほぼ同様であった。摩擦帯電量は-39（μC/g）であった。スケール状付着物の量は乾燥質量で合計34.0gであり、付着物の除去を行わずに繰り返しトナーの製造を行っても、問題ないレベルであった。

【0106】次に、実施例1と同様に20000枚の画出し試験を行ったところ、カブリは0.3%で終始画像濃度に変動もムラもなく、鮮明且つ定着性の優れた画像が安定して得られた。

【0107】

【表2】

	スプレー角度	スプレー衝撃力
器壁用スプレー	120°	2.9Pa
攪拌機軸用スプレー	50°	$1.2 \times 10^2 \text{Pa}$

【0108】比較例1

攪拌機軸用スプレーを使用しないこと以外は、実施例1と全く同様にしてトナーを得た。不定形トナーの存在率は2.5%であった。トナー粒子の粒度分布を測定した

ところ、体積平均粒径は $7.7\mu\text{m}$ で、粒度分布は実施例1とほぼ同様であった。摩擦帯電量は $-33(\mu\text{C/g})$ であった。スケール付着物の量は乾燥質量で合計 $91.3\text{g}$ であり、一部剥離して脱落しており、付着物除去を行わないと繰り返し製造ができない状況であった。

【0109】次に、実施例1と同様に20000枚の画出し試験を行ったところ、カブリは1.1%で初期には画像濃度に変動もムラもなく、安定した画像が得られたが、後半に白い筋やムラが発生した。

#### 【0110】比較例2

スプレー角度およびスプレー衝撃力を表3のように設定した以外は、実施例1と全く同様にしてトナーを得た。不定形トナーの存在率は3.4%であった。トナー粒子の粒度分布を測定したところ、体積平均粒径は $7.8\mu\text{m}$ で、粒度分布は実施例1とほぼ同様であった。摩擦帯電量は $-30(\mu\text{C/g})$ であった。スケール状付着物の量は乾燥質量で合計 $120.8\text{g}$ であり、一部剥離して脱落しており、付着物除去を行わないと繰り返し製造ができない状況であった。

【0111】次に、実施例1と同様に20000枚の画出し試験を行ったところ、カブリは1.2%で比較例1より早い時期に白い筋やムラが発生した。

#### 【0112】

【表3】

	スプレー角度	スプレー衝撃力
器壁用スプレー	$120^\circ$	$1.6\text{Pa}$
攪拌機軸用スプレー	$50^\circ$	$97\text{Pa}$

#### 【0113】実施例3

重合工程までを実施例1と全く同様に行った後に、重合装置から懸濁液を排出させ、これを図8に示す蒸留装置に導入し、攪拌翼の回転数100回転/分、液温 $80^\circ\text{C}$ 、蒸留容器内圧力 $49.3\text{kPa}$ (絶対圧)で蒸留を行った。蒸留工程の間中、器壁用スプレーおよび攪拌機軸用スプレーにより、2分につき2秒間の頻度で間歇的に $80^\circ\text{C}$ の温水を散布した。その他のスプレーの条件を表4に示す。

#### 【0114】

【表4】

	スプレー角度	スプレー衝撃力
器壁用スプレー	$90^\circ$	$1.1 \times 10^3\text{Pa}$
攪拌機軸用スプレー	$50^\circ$	$2.6 \times 10^3\text{Pa}$

【0115】蒸留工程終了後、トナーの評価を行ったところ、不定形トナーの存在率は0.3%であった。トナー粒子の粒度分布を測定したところ、体積平均粒径は $7.6\mu\text{m}$ で、粒度分布は実施例1とほぼ同様であった。摩擦帯電量は $-42(\mu\text{C/g})$ であった。スケール状付着物の量は乾燥質量で合計 $35.2\text{g}$ であり、付着物の除去を行わずに繰り返しトナーの製造を行って

も、問題ないレベルであった。

【0116】次に、実施例1と同様に20000枚の画出し試験を行ったところ、カブリは0.5%で終始画像濃度に変動もムラもなく、鮮明且つ定着性の優れた画像が安定して得られた。

#### 【0117】実施例4

スプレー角度およびスプレー衝撃力を表5のように設定した以外は、実施例3と全く同様にしてトナーを得た。不定形トナーの存在率は0.2%であった。トナー粒子の粒度分布を測定したところ、体積平均粒径は $7.2\mu\text{m}$ で、粒度分布は実施例1とほぼ同様であった。摩擦帯電量は $-44(\mu\text{C/g})$ であった。スケール状付着物の量は乾燥質量で合計 $31.9\text{g}$ であり、付着物の除去を行わずに繰り返しトナーの製造を行っても、問題ないレベルであった。

【0118】次に、実施例1と同様に20000枚の画出し試験を行ったところ、カブリは0.4%で終始画像濃度に変動もムラもなく、鮮明且つ定着性の優れた画像が安定して得られた。

#### 【0119】

【表5】

	スプレー角度	スプレー衝撃力
器壁用スプレー	$90^\circ$	$3.4 \times 10^3\text{Pa}$
攪拌機軸用スプレー	$50^\circ$	$8.2 \times 10^3\text{Pa}$

#### 【0120】比較例3

蒸留工程中の攪拌機用スプレーのスプレー衝撃力を $1.7 \times 10^3\text{Pa}$ とした以外は、実施例3と全く同様にしてトナーを得た。不定形トナーの存在率は5.9%であった。トナー粒子の粒度分布を測定したところ、体積平均粒径は $7.6\mu\text{m}$ で、粒度分布は実施例1とほぼ同様であった。摩擦帯電量は $-33(\mu\text{C/g})$ であった。スケール状付着物の量は乾燥質量で合計 $102.4\text{g}$ であり、通常は見られない蒸留容器天面付近への付着が観察された。これは攪拌機軸用スプレーのスプレー衝撃力が大きすぎ、懸濁液の液はねが起こったためと考えられる。また、スケール状付着物は一部剥離して脱落しており、付着物除去を行わないと繰り返し製造ができない状況であった。

【0121】次に、実施例1と同様に20000枚の画出し試験を行ったところ、カブリは1.7%で初期には安定した画像が得られたが、比較例1より早い時期に白い筋やムラが発生した。また感光体上にわずかにフィルミングの発生が見られた。

#### 【0122】

【発明の効果】本発明によれば、懸濁重合法によるトナーの製造工程において、重合/蒸留装置を構成する部材のうち、重合/蒸留容器の気相部に露出した部分上に、スケール状付着物が生成するのを抑制することができる。該付着物が剥離し、通常の粒径が揃った球形のトナ

一に混入すると、不定形トナーとなり、トナーの性能を低下させるが、本発明によれば、該付着物の生成が著しく減少するため、その除去作業が本質的に不要になり、かつ画像形成を行った際に、画像濃度に変動もムラもなく、鮮明且つ定着性の優れた画像が安定して得られるトナーを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】フルコーンスプレアの噴霧パターンを示す図である。

【図2】ホローコーンスプレアの噴霧パターンを示す図である。

【図3】フラットスプレアの噴霧パターンを示す図である。

【図4】本発明に係る重合装置の一実施形態を示す概略図である。

【図5】本発明に係る重合装置の他の実施形態を示す概略図である。

【図6】本発明に係る重合装置の他の実施形態を示す概略図である。

【図7】本発明に係る蒸留装置の一実施形態を示す概略\*20

\*図である。

【図8】本発明に係る蒸留装置の他の実施形態を示す概略図である。

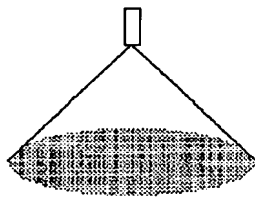
【図9】本発明に係る蒸留装置の他の実施形態を示す概略図である。

【図10】トナーの摩擦帯電量を測定する装置の説明図である。

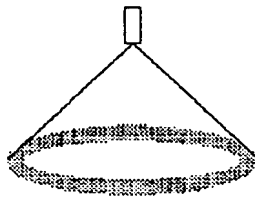
【符号の説明】

- 1 重合容器
- 2, 22 攪拌機軸
- 3, 23 攪拌翼
- 4, 26 攪拌モーター
- 5, 25 加熱ジャケット
- 6, 27 原料投入口
- 7 フルコーンまたはホローコーンタイプのスプレー
- 8 フラットタイプのスプレー
- 9 液排出口
- 10 懸濁液の液面
- 31 蒸留容器

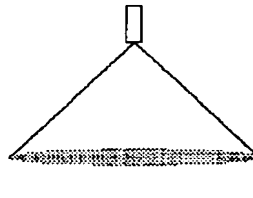
【図1】



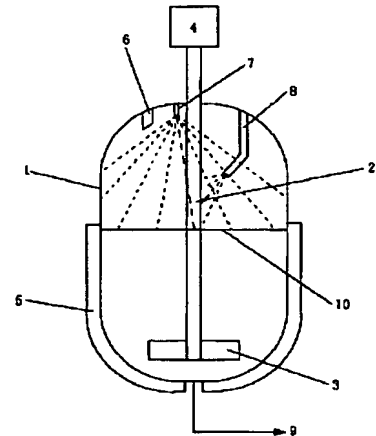
【図2】



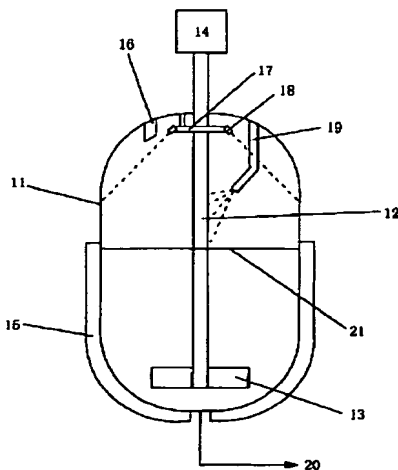
【図3】



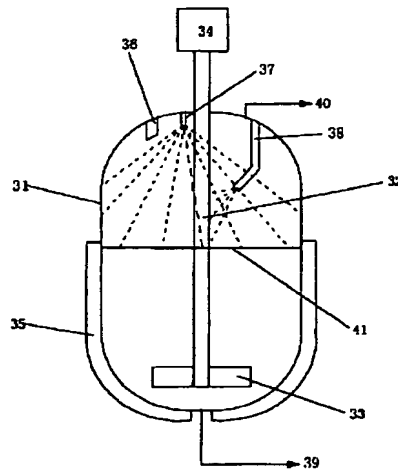
【図4】



【図5】

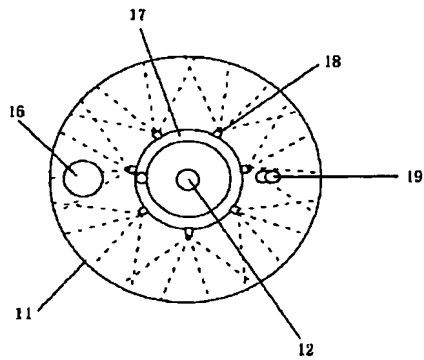


【図7】

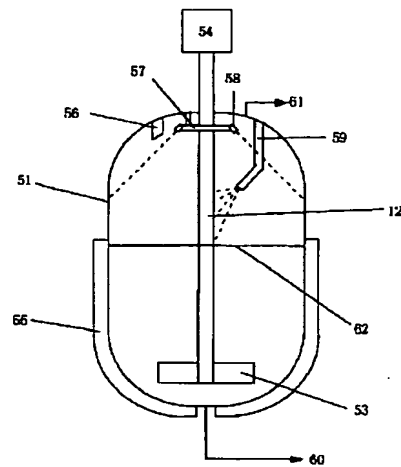




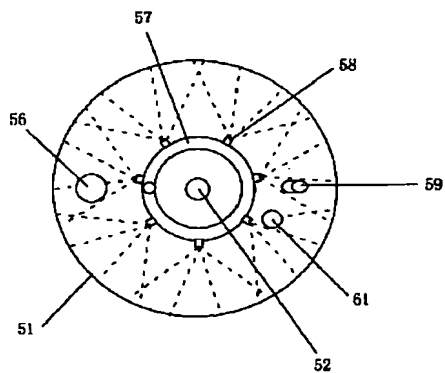
【図6】



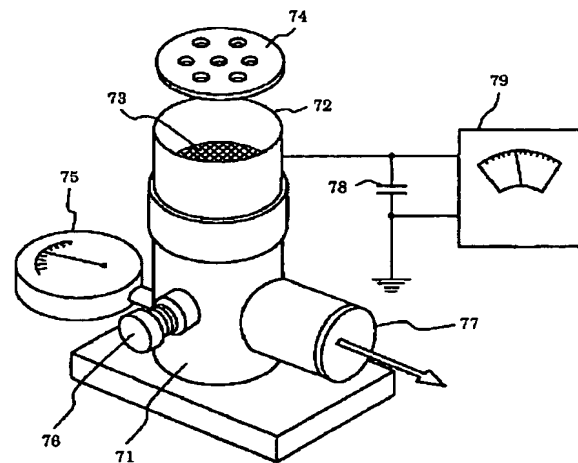
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 中 毅  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AB06  
4J011 EA06 EC02 PA02 PA03 PA22  
PA39 PB25 PC02 PC07